

Определение основных породообразующих элементов, стронция и циркония рентгенофлуоресцентным методом для геохимической характеристики донных отложений

А.А. Амосова*, В.М. Чубаров, Е.В. Канева, Ю.Н. Маркова

ФГБУН Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН,
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, Фаворского, 1А

*Адрес для переписки: Амосова Алена Андреевна, E-mail: alena_amosova@mail.ru

Поступила в редакцию 21 декабря 2016 г., после доработки – 1 февраля 2017 г.

Методика, разработанная для количественного рентгенофлуоресцентного анализа малых навесок изверженных горных пород, применена для осадочных горных пород, которые существенно отличаются по химическому и минеральному составу, в частности, могут содержать более 15 % органической составляющей. Градуировочные уравнения были построены с использованием стандартных образцов континентальных рыхлых отложений, речных и морских илов и глин. Были прокалены и сплавлены в форме стеклянных дисков с метаборатом лития 143 образца керн донных отложений континентального озера Баунт (республика Бурятия). Правильность определения основных породообразующих компонентов (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3) и некоторых микроэлементов (Sr, Zr) рентгенофлуоресцентным методом оценена сопоставлением полученных результатов с данными анализа методами спектрофотометрии, пламенной фотометрии и рентгенофлуоресцентного анализа с возбуждением синхротронным излучением. Полученные результаты соответствуют требованиям количественного химического анализа. Рентгенофлуоресцентный анализ каждого сантиметра керна донных отложений озера Баунт позволил выявить за последние 7000 лет значительные вариации содержаний элементов, их соотношений и геохимических индексов, важных при палеоклиматических реконструкциях изменений региональных условий окружающей среды.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией, рентгенофлуоресцентный анализ с возбуждением синхротронным излучением, донные отложения, палеоклимат.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2017, vol. 21, no. 1, pp. 16-24

DOI: 10.15826/analitika.2017.21.1.003

Determination of main rock-forming elements, strontium and zirconium by X-ray fluorescence analysis for the geochemical characterization of bottom sediments

A.A. Amosova*, V.M. Chubarov, E.V. Kaneva, Yu.N. Markova

Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
ul. Favorsky, 1A, Irkutsk, 664033, Russian Federation

*Corresponding author: Alena A. Amosova, E-mail: alena_amosova@mail.ru

Submitted 21 December 2016, received in revised form – 01 February 2017

Quantitative X-ray fluorescence determination of major rock-forming oxides (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO and Fe_2O_3) and some microelements (Sr and Zr) was performed in the samples of 143 cm-long sediment core of Lake Baunt (Buryat Republic) by the wavelength-dispersive X-ray fluorescence analysis on the S8 Tiger spectrometer. Calibration curves were obtained by measuring the certified reference materials of the sedimentary rocks. Both analyzed and reference samples were prepared as glass beads by fusion of 110 mg of sample with 1.1 g of lithium metaborate. We have used 110 mg mass to ensure the formation of beads with appropriate 10 to 12 mm size across to be measured by the spectrometer with 8 mm mask. Rh K α Compton line was used as a background standard for Sr and Zr determination. The repeatability did not exceed the allowable standard deviation for a wide range of concentrations. Results of major rock-forming oxides determination were compared with the data of spectrophotometry and flame

photometry techniques, results of Sr and Zr determination were compared with the data of synchrotron radiation excited X-ray fluorescence technique. All results of the X-ray fluorescence analysis were accepted as satisfactory. Quantitative analysis of each centimeter of Lake Baunt sediment core allowed building first reconstructions of the local environment during the last 7000 years with unique resolution of about 100 years.

Keywords: wavelength-dispersive X-ray fluorescence analysis, synchrotron radiation induced X-ray fluorescence analysis, sediments, paleoclimate.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение осадков континентальных озер, формирующих непрерывные осадочные разрезы, является важнейшим способом реконструкции изменений условий окружающей среды в прошлом [1-6]. Особый интерес представляют озера Восточной Сибири, палеоклиматические исследования которых позволяют изучить как региональные, так и глобальные изменения климата. Основные изменения природной среды характеризуются геохимическими индексами, расчет которых основан на количественном определении содержания основных породообразующих и некоторых микроэлементов, при этом наиболее чувствительны к климатическим изменениям их соотношения [1, 2, 6-10].

При палеоклиматических исследованиях для определения элементного состава осадков широко используются рентгеноспектральные методы анализа [1, 2, 12]. Основным затруднением при рентгеноспектральном анализе кернов является ограниченная масса материала, поскольку для получения данных об изменениях окружающей среды и климата с высоким временным разрешением требуется деление исследуемого керна донных отложений на более короткие отрезки, при этом масса анализируемого материала часто составляет менее 500 мг. Применение синхротронного излучения в качестве источника возбуждения (РФА СИ) позволяет снизить пределы обнаружения некоторых микроэлементов до 10^{-5} - 10^{-4} % мас. при анализе донных отложений при палеоклиматических реконструкциях [6-10, 12-14], а также проводить сплошное сканирование недеформированного влажного керна [6-9]. При рентгенофлуоресцентном анализе геологических материалов для определения основных породообразующих элементов широко используется вариант рентгенофлуоресцентного анализа с волновой дисперсией (РФА ВД), при этом способ с гомогенизацией пробы сплавлением с боратными флюсами позволяет достигнуть наилучшей точности анализа [15-18]. Современные спектрометры обеспечивают высокую интенсивность сигнала и позволяют проводить анализ сплавленных стекол с высокой степенью разбавления, приготовленных из навесок менее 150 мг [19].

Предложенная нами методика [19, 20] была посвящена рентгенофлуоресцентному анализу малых навесок, точность анализа была оценена с помощью стандартных образцов (СО) изверженных горных пород. Осадочные горные породы существенно отличаются от изверженных как по химическому, так и по минеральному составу, они

могут содержать карбонатные минералы, а также значительную органическую составляющую, которая может препятствовать гомогенизации исследуемых образцов. Поэтому для анализа осадочных горных пород необходимы не только индивидуальный подбор градуировочных образцов, но и дополнительные оценки точности анализа путем сравнения полученных данных с данными других методов. Целью данной работы являлась оценка правильности определения основных породообразующих и некоторых микроэлементов в донных отложениях методом РФА ВД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектом исследования являлись образцы керн донных отложений озера Баунт, расположенного в северо-западной части Витимского нагорья в Ципо-Ципиканской впадине Байкальской рифтовой зоны. Экосистема озера не подвергалась существенному антропогенному воздействию и чувствительна к изменениям, происходящим как в самом озере, так и в его бассейне. Осадки в кернах представлены диатомовыми илами с содержанием органического вещества, достигающим 15 %. По данным рентгеноструктурного анализа на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия) качественный минеральный состав терригенной составляющей представлен следующими минералами и минеральными видами: кварц, альбит, ортоклаз, клинохлор, мусковит и кордиерит.

Аппаратура и материалы

Измерения были выполнены на волноводисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS, Германия), оснащенном рентгенооптической схемой по Соллеру. Для возбуждения флуоресцентного излучения используется рентгеновская трубка с родиевым анодом. В табл. 1 приведены условия измерения интенсивностей аналитических линий: напряжение на рентгеновской трубке, сила тока, кристаллы-монокроматоры, коллиматор и счетчик, регистрирующий излучение (SD - сцинтилляционный детектор, FC - проточно-пропорциональный счетчик). Для определения стронция и циркония способом стандарта-фона использовали отношения интенсивностей аналитических линий к интенсивности некогерентно рассеянного излучения анода рентгеновской трубки (Rh K α Compton). Выбранные экспозиции измерения аналитических линий обеспечивали погрешность измерения скорости счета на уровне менее 1 отн. %. Общее время анализа одной пробы составляло около 10 минут.

Таблица 1

Условия измерения аналитических линий

Table 1

Instrumental operating conditions for wavelength-dispersive X-ray fluorescence analysis

Аналитическая линия	Напряжение, кВ/ Сила тока, мА	Кристалл/ коллиматор	Детектор
Na K α , Mg K α	30 / 80	OVO-55 / 0.46°	FC
Al K α , Si K α , P K α	30 / 80	PET / 0.46°	FC
K K α , Ca K α	30 / 80	LiF(200) / 0.46°	FC
Ti K α	50 / 40	LiF(200) / 0.23°	FC
Mn K α , Fe K α , Sr K α , Zr K α , Rh K α Compton	50 / 40	LiF(200) / 0.23°	SC

В качестве градуировочных образцов использовали стандартные образцы [21] донных отложений производства Института геохимии СО РАН (БИЛ-1 (байкальский ил), БИЛ-2 (донные отложения оз. Байкал), СГХ-1 (карбонатный фоновый ил), СГХ-3 (терригенный фоновый ил), СГХ-5 (аномальный ил), СГХМ-1 (карбонатно-силикатные рыхлые отложения), СГХМ-2 (алюмосиликатные рыхлые отложения), СГХМ-4 (алюмосиликатные рыхлые отложения), СА-1 (алевролит)) и Научно-исследовательского института прикладной физики Иркутского государственного университета (СДО-1 (глина терригенная), СДО-2 (ил вулканогенный-терригенный), СДО-8 (ил кремнистый), СДО-9 (глина красная глубоководная)), а также образцы, химический состав которых был определен в рамках Международной программы профессионального тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT [22]

(CH-1 (морской осадок, GeoPT-10), UoK Loess (лесс, GeoPT-13) и SdAR-1 (модифицированный речной осадок, GeoPT-31)).

Стандартные и анализируемые образцы были предварительно прокалены в течение 4 часов в муфельной печи при температуре 950 °С. Гравиметрическим методом были определены величины потерь при прокаливании (ППП), отражающие относительное содержание в осадках органических соединений [23]. Навески прокаленных образцов массой 110 мг сплавляли с 1.1 г метабората лития (Acros, 99 % мас., для анализа) с добавлением 7 капель 4 % мас. раствора LiBr в платиновых тиглях в электропечи TheOX (Claisse, Канада) при температуре 1050 °С. Полученный расплав выливали на платиновые подложки, что позволило получить стеклянные диски диаметром 10-12 мм и толщиной 3-5 мм, для измерения которых спектрометр S8 Tiger оснащен коллиматорной маской 8 мм.

Для коррекции матричных эффектов использован алгоритм способа теоретических альфа-коэффициентов программного обеспечения SpectraPlus. Для полученных стекол для аналитических линий стронция, циркония и родия пробоподготовка не обеспечивает полностью насыщенный слой, который составляет 4-6 мм и несколько превышает толщину стекол. Используемый нами способ стандарта-фона частично компенсирует влияние толщины излучателя на интенсивность аналитических линий.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Метрологические характеристики градуировочных уравнений

В табл. 2 приведены диапазоны содержаний определяемых компонентов, стандартное отклонение ($CO_{\text{град}}$) и относительное стандартное отклонение ($OCO_{\text{град}}$) градуировочных уравнений, стандартное

Таблица 2

Метрологические характеристики воспроизводимости и точности градуировочных уравнений

Table 2

Metrological characteristics of repeatability and precision for the calibration curves

Компонент	Диапазон содержаний, мас. %	$CO_{\text{град}}$, мас. %	$OCO_{\text{град}}$, отн. %	$OCO_{\text{воспр}}$, отн. %
Na ₂ O	0.43-4.52	0.15	5.8	3.3
MgO	0.48-6.06	0.07	2.1	1.9
Al ₂ O ₃	6.2-18.2	0.19	1.3	1.2
SiO ₂	41.80-71.94	0.57	0.9	0.6
P ₂ O ₅	0.12-0.72	0.016	6.5	3.4
K ₂ O	1.3-3.64	0.03	1.2	0.7
CaO	0.41-16.31	0.13	2.1	1.7
TiO ₂	0.42-2.30	0.016	1.2	1.7
MnO	0.04-1.77	0.006	1.4	1.6
Fe ₂ O ₃	2.10-11.82	0.07	0.9	0.6
Элемент	Диапазон содержаний, мг/г	$CO_{\text{град}}$, мг/г	$OCO_{\text{град}}$, отн. %	$OCO_{\text{воспр}}$, отн. %
Sr	130-580	22	6.4	2.0
Zr	90-353	10	4.9	3.4

отклонение, характеризующее воспроизводимость пробоподготовки и измерения аналитических линий ($OSO_{\text{воспр}}$). Оценки погрешностей пробоподготовки и измерения аналитических линий были получены с использованием стандартных образцов СГХМ-1, СГХМ-2 и СГХМ-4. Было приготовлено по два излучателя каждого СО, каждый из которых был измерен 5 раз. Для всех определяемых компонентов величины $OSO_{\text{воспр}}$ не превышали допустимые средние квадратические отклонения [24], при этом, поскольку значения $OSO_{\text{воспр}}$ и $OSO_{\text{град}}$ сопоставимы, основной вклад в погрешность рентгенофлуоресцентного анализа вносит пробоподготовка.

Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов

На рис. 1 показаны распределения по глубине керна содержаний основных породообразующих оксидов и величин ППП по результатам анализа каждого сантиметра керна (143 образца) рентгенофлуоресцентным методом. По данным радиоуглеродного анализа с ускорительной масс-спектрометрией по общему органическому веществу, возраст отложений на глубине 143 см составляет 6834 ± 46 лет.

В табл. 3 приведены коэффициенты корреляции между содержаниями основных породообразующих оксидов определенных рентгенофлуорес-

центным методом в кернах донных отложений озера Байт. Высокие величины коэффициентов корреляции наблюдаются между содержаниями Al_2O_3 , K_2O , MgO и TiO_2 ($r_{xy} = 0.89-0.93$), несколько меньшие – между содержаниями SiO_2 и Al_2O_3 ($r_{xy} = -0.69$), SiO_2 и Fe_2O_3 ($r_{xy} = -0.65$), а также между CaO , Na_2O и Al_2O_3 , K_2O , MgO , TiO_2 ($r_{xy} = 0.65-0.71$). Высокие коэффициенты корреляции объясняются минеральным составом образцов, представленным алюмосиликатами натрия, калия и магния, содержащими железо и кальций. Высокий коэффициент корреляции между содержаниями P_2O_5 и MnO ($r_{xy} = 0.90$) может быть связан с присутствием аутигенного мелкозернистого минерала вивианита $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ с примесью марганца, как это было выявлено для отложений оз. Байкал [25]. Повышенное содержание железа в образцах с повышенным содержанием P_2O_5 и MnO на некоторых глубинах (30-60 и 85-110 см) также свидетельствует о присутствии вивианита в отложениях озера Байт, что согласуется с данными для континентального озера Эльгыгтыг [1, 2].

Поскольку для большинства образцов после пробоподготовки масса оставшегося материала была недостаточна для проведения количественного химического анализа, близкие по составу пробы были объединены. 10 объединенных проб массой 0.5-3 г., которые были проанализированы метода-

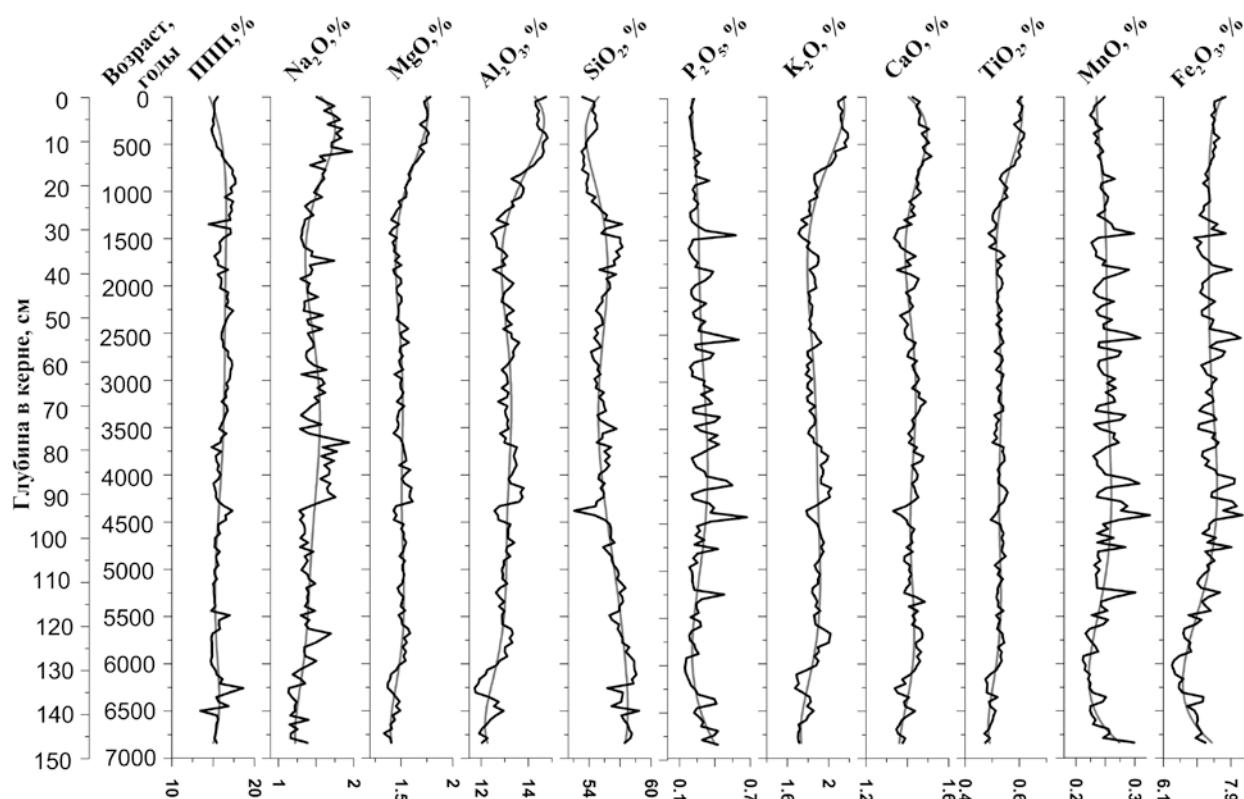


Рис. 1. Распределение содержаний основных породообразующих элементов по глубине керна по результатам волноводисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа

Fig. 1. Distribution of the basic rock-forming oxides contents plotted along core depth according to the results of wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis

Таблица 3

Коэффициенты корреляции между содержаниями породообразующих оксидов в керне донных отложений озера Баунт

Table 3

Correlation coefficients between the contents of rock-forming oxides in the Lake Baunt bottom sediments core

Оксид	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
SiO ₂	1.00									
TiO ₂	-0.58	1.00								
Al ₂ O ₃	-0.69	0.93	1.00							
Fe ₂ O ₃	-0.65	0.30	0.38	1.00						
MnO	-0.32	-0.18	-0.11	0.77	1.00					
CaO	-0.35	0.67	0.70	-0.01	-0.27	1.00				
MgO	-0.54	0.92	0.92	0.27	-0.18	0.68	1.00			
Na ₂ O	-0.54	0.65	0.71	0.31	-0.02	0.58	0.70	1.00		
K ₂ O	-0.43	0.90	0.89	0.27	-0.20	0.68	0.93	0.69	1.00	
P ₂ O ₅	-0.16	-0.30	-0.23	0.64	0.90	-0.33	-0.26	-0.10	-0.25	1.00

ми спектрофотометрии и пламенной фотометрии (методики НСАМ № 138-Х, НСАМ № 172-С, НСАМ № 61-С), а также методикой рентгенофлуоресцентного анализа. В табл. 4 сопоставлены результаты химического ($C^{\text{хим}}$) и рентгенофлуоресцентного ($C^{\text{РФА}}$) определения содержаний породообразующих элементов в исходных пробах, относительное стандартное отклонение (ОСО), допустимое среднее квадратическое отклонение результатов анализа $\sigma_{\text{д.г.}}(\Delta)$ для каждого определяемого компонента [24]. Как видно из табл. 4, для всех определяемых породообразующих элементов величины ОСО не превышают значений $\sigma_{\text{д.г.}}(\Delta)$, таким образом, все полученные результаты соответствуют

третьей категории точности количественного химического анализа.

На основании полученных данных о содержании оксидов породообразующих элементов была проведена оценка основных геохимических индексов, являющаяся одним из важных инструментов в решении палеогеографических и палеоэкологических задач. В табл. 5 приведены формулы расчетов наиболее важных с точки зрения палеоклиматических реконструкций климатических индексов, а также их диапазоны в исследуемом керне донных отложений. В формулах для расчета индексов обозначения оксидов элементов соответствуют их массовым содержаниям. Между индексами CIA, CIW, PIA и CPA для образцов оз. Баунт на-

Таблица 4

Результаты химического и рентгенофлуоресцентного анализа объединенных проб керна донных отложений озера Баунт

Table 4

Results of wet chemistry and wavelength-dispersive X-ray fluorescence analyses of the Lake Baunt bottom sediments core samples

№		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
1	$C^{\text{хим}}$, мас. %	1.85	1.62	14.60	54.89	0.23	2.22	1.43	0.59	0.22	7.60
	$C^{\text{РФА}}$, мас. %	1.81	1.74	14.43	54.55	0.20	2.13	1.46	0.60	0.23	7.45
2	$C^{\text{хим}}$, мас. %	1.86	1.70	14.85	54.05	0.24	2.16	1.53	0.57	0.23	7.25
	$C^{\text{РФА}}$, мас. %	1.66	1.69	14.53	53.55	0.23	2.10	1.48	0.60	0.24	7.48
3	$C^{\text{хим}}$, мас. %	1.65	1.44	12.43	58.30	0.17	1.87	1.36	0.47	0.20	6.35
	$C^{\text{РФА}}$, мас. %	1.35	1.42	12.18	58.36	0.17	1.78	1.42	0.50	0.22	6.44
4	$C^{\text{хим}}$, мас. %	1.64	1.40	12.83	56.87	0.23	1.87	1.31	0.47	0.23	7.06
	$C^{\text{РФА}}$, мас. %	1.48	1.50	12.92	57.30	0.24	1.88	1.43	0.52	0.25	7.14
5	$C^{\text{хим}}$, мас. %	1.70	1.42	13.10	55.37	0.55	1.91	1.33	0.49	0.32	7.69
	$C^{\text{РФА}}$, мас. %	1.50	1.49	13.03	55.00	0.54	1.86	1.40	0.52	0.30	7.99
6	$C^{\text{хим}}$, мас. %	1.67	1.45	13.09	55.72	0.37	1.91	1.34	0.53	0.29	7.23
	$C^{\text{РФА}}$, мас. %	1.69	1.55	12.98	55.97	0.42	1.85	1.37	0.54	0.28	7.52
7	$C^{\text{хим}}$, мас. %	1.71	1.42	13.54	56.18	0.24	1.96	1.39	0.56	0.26	6.92
	$C^{\text{РФА}}$, мас. %	1.64	1.52	13.02	55.98	0.26	1.86	1.37	0.53	0.25	7.15
8	$C^{\text{хим}}$, мас. %	1.72	1.45	12.94	57.59	0.25	1.97	1.34	0.52	0.23	6.85
	$C^{\text{РФА}}$, мас. %	1.62	1.53	12.90	57.10	0.26	1.87	1.37	0.53	0.24	6.94
ОСО, отн. %		9.6	5.7	1.8	0.7	7.8	3.8	4.6	5.9	5.9	2.8
$\sigma_{\text{д.г.}}(\Delta)$, отн. %		10.0	9.0	3.5	0.8	8.2	10.0	9.0	9.0	8.0	4.3

Таблица 5

Диапазоны изменения основных геохимических индексов в керне донных отложений озера Баунт

Table 5

Ranges of the geochemical indices changes in the Lake Baunt bottom sediments core

Индекс		Формула	Диапазон
CIA	индекс химического изменения пород	$[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)] \cdot 100$	71.7-74.5
CIW	индекс химического выветривания	$[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O)] \cdot 100$	79.5-83.4
PIA	химический индекс изменения	$[(Al_2O_3 - K_2O) / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O - K_2O)] \cdot 100$	76.9-81.1
CRA	индекс изменения плагиоклазов	$[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O)] \cdot 100$	87.0-91.6
Ti-индекс	титановый индекс	$(CaO + Na_2O + MgO) / TiO_2$	5.6-9.7

блюдаются высокие положительные корреляции ($r_{xy} = 0.86-0.96$), несмотря на то, что они описывают несколько различные факторы влияния окружающей среды на процесс накопления осадков. Между Ti-индексом и другими рассчитанными индексами наблюдается отрицательная корреляция (r_{xy} варьирует от -0.53 до -0.61).

Рентгенофлуоресцентное определение стронция и циркония

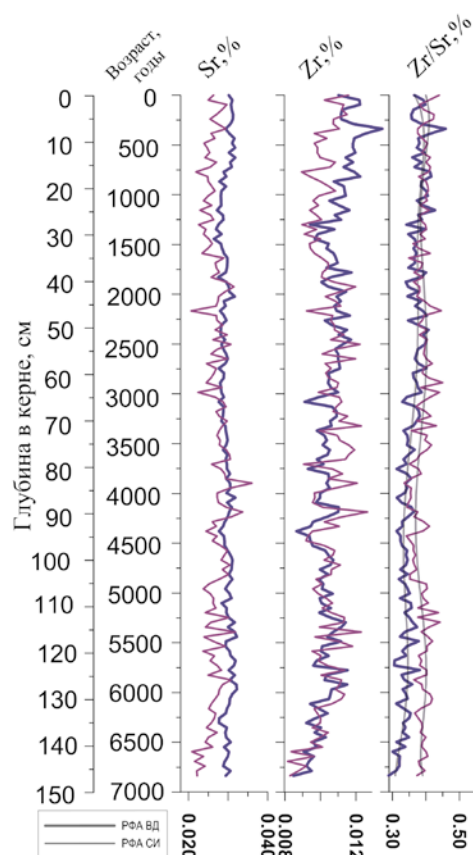


Рис. 2. Распределение содержаний стронция и циркония и их соотношения по глубине керна по результатам анализа методами РФА ВД и РФА СИ

Fig. 2. Distribution of strontium and zirconium contents and their ratio along core depth according to the results of wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis and synchrotron radiation induced X-ray fluorescence analysis

Данная методика позволяет, помимо основных породообразующих элементов, также определять ряд важных для палеоклиматических реконструкций микроэлементов, содержания которых превышают 100 мг/г, в частности стронция и циркония. Для контроля точности определения стронция и циркония все образцы керна, проанализированные ранее методикой РФА ВД, были проанализированы методикой РФА СИ [12]. На рис. 2 приведены распределения содержаний стронция и циркония и их отношения по глубине керна озера Баунт, определенных методами РФА ВД и РФА СИ.

По данным РФА ВД цирконий в донных отложениях варьирует в диапазоне 85-135 мг/г, стронций – в диапазоне 264-321 мг/г, их отношение – от 0.28 до 0.46. По данным РФА СИ цирконий в донных отложениях варьирует в диапазоне 90-139 мг/г, стронций – в диапазоне 207-360 мг/г, их отношение – от 0.33 до 0.45. Несмотря на заметное систематическое отклонение результатов (для некоторых образцов в 1.5-2 раза), общие тренды изменения содержаний микроэлементов сходны. Результаты используемых методов удовлетворительно согласуются между собой, при этом для РФА ВД с гомогенизацией сплавлением характерны меньшие колебания результатов по глубине керна, чем для РФА СИ, выполненного для негетогенных порошковых образцов (рис. 2).

ВЫВОДЫ

Методика рентгенофлуоресцентного анализа позволяет проводить количественное определение содержаний важных при палеоклиматических реконструкциях элементов в донных отложениях. Сопоставление результатов определения оксидов породообразующих элементов (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3) с результатами анализа методами спектрофотометрии и пламенной фотометрии в керне донных отложений озера Баунт показало, что полученные рентгенофлуоресцентным методом результаты соответствуют третьей категории точности количественного химического анализа. Результаты определения стронция и циркония были сопоставлены с результатами анализа методикой РФА СИ. Использование малой навески 110 мг позволило проанализировать керн донных отложений озера Баунт с шагом в 1 см, что

соответствует временному разрешению около 100 лет. На основе полученных данных были впервые построены высокоразрешающие палеоклиматические реконструкции изменений условий окружающей среды континентального озера Байкал за последние 7000 лет.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН, «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН и «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения» ИЯФ СО РАН при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Рентгенофлуоресцентный анализ проведен за счет финансовой поддержки Российского научного фонда (проект № 16-17-10079). Буровые экспедиции и анализ методами спектрофотометрии, пламенной фотометрии, гравиметрии и рентгеновской дифракции проведены за счет финансовой поддержки Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 15-05-01644 и № 16-35-00235).

ACKNOWLEDGEMENTS

The research was performed using the equipment of SB RAS joint use centers (Geodynamics and Geochronology Center, Isotope-Geochemical Research Center and Siberian Synchrotron and Terahertz Radiation Centre), partly supported by the Ministry of education and science of the Russian Federation and carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (project № 16-17-10079) and Russian Foundation for the Fundamental Research (projects № 15-05-01644 and № 16-35-00235).

ЛИТЕРАТУРА

1. Минюк П.С., Борходоев В.Я., Горячев Н.А. Геохимические характеристики осадков оз. Эльгыгтыгын (Чукотка) как показатели климатических изменений за последние 350 тыс. лет // Доклады Академии наук. 2011. Т. 436, № 2. С. 239-242.
2. Minyuk P.S., Borkhodoev V.Y., Wennrich V. Inorganic geochemistry data from Lake El'gygytyn sediments: marine isotope stages 6-11 // Climate of the Past. 2014. V. 10. P. 467-485.
3. Первые данные об изменении природной среды и климата Жомболокского вулканического района (Восточный Саян) в среднем-позднем голоцене / Е.В. Безрукова [и др.] // Доклады Академии наук. 2016. Т. 468, № 3. С. 323-327.
4. Палинологическое исследование донных отложений озера Котокель (район озера Байкал) / Е.В. Безрукова [и др.] // Геология и геофизика. 2011. Т. 52, № 4. С. 586-595.
5. Детальная летопись климата голоцена из карбонатного разреза соленого озера Цаган-Тырма (Западное Прибайкалье) / Е.В. Склярков [и др.] // Геология и геофизика. 2010. Т. 51, № 3. С. 303-328.

6. Reconstruction of glacier fluctuation (East Siberia, Russia) during the last 160 years based on high-resolution geochemical proxies from proglacial lake bottom sediments of the Baikalsky Ridge / A.P. Fedotov [et al.] // International Journal of Environmental Studies. 2012. V. 69, N 5. P. 806-815.
7. Исследования донных осадков прогляциального озера Эхой (Восточный Саян) методом РФА-СИ / О.Г. Степанова [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. 2015. Т. 79, № 1. С. 132-136.
8. Phedorin M.A., Goldberg E.L. Prediction of absolute concentrations of elements from SR XRF scan measurements of natural wet sediments // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. 2005. V. 543. P. 274-279.
9. 800-yr-long records of annual air temperature and precipitation over southern Siberia inferred from Teletskoye Lake sediments / I. Kalugin [et al.] // Quaternary Research. 2007. V. 67. P. 400-410.
10. Pliocene to Pleistocene climate and environmental history of Lake El'gygytyn, Far East Russian Arctic, based on high-resolution inorganic geochemistry data / W. Wennrich [et al.] // Climate of the Past. 2014. V. 10. P. 1381-1399.
11. Rydberg J. Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy as a fast, non-destructive and cost-effective analytical method for determining the geochemical composition of small loose-powder sediment samples // Journal of Paleolimnology. 2014. V. 52. P. 265-276.
12. Применение стандартных образцов донных отложений для оценки качества результатов методики рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения / Ю.Н. Маркова [и др.] // Стандартные образцы. 2012. № 2. С. 52-58.
13. Рентгенофлуоресцентное определение брома в донных отложениях озер для палеоклиматических исследований / Г.В. Пашкова [и др.] // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 4. С. 340-346.
14. Analytical approaches for determination of bromine in sediment core samples by X-ray fluorescence spectrometry / G.V. Pashkova [et al.] // Talanta. 2016. V. 160. P. 375-380.
15. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1984. 227 с.
16. Симакон В.А., Вахонин Н.С., Исаев В.Е. Сплавление порошковых проб с получением совершенных излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа // Заводская лаборатория. 1996. № 8. С. 19-21.
17. Борходоев В.Я., Пенъевский С.Д., Соцкая О.Т. Подготовка легированных стеклянных литий-боратных дисков для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород на плавильной установке VUCLAN 4 // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 2. С. 141-147.
18. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород, почв и донных отложений // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 3. С. 231-246.
19. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг / А.А. Амосова [и др.] // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, №2. С. 130-138.
20. Determination of major elements by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry and trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry in igneous rocks from the same fused sample (110 mg) / A.A. Amosova [et al.] // Spectrochimica Acta. Part B. 2016. V. 122. P. 62-68.
21. Арнаутон Н.В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Новосибирск: Институт геологии и геофизики СО АН СССР, 1990. 220 с.

22. Thompson M., Webb P.C., Potts P.J. The GeoPT proficiency testing scheme for laboratories routinely analysing silicate rocks: A review of the operating protocol and proposals for its modification // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2015. V. 39. P. 433-442.
23. Heiri O., Lotter A.F., Lemcke G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results // *Journal of Paleolimnology*. 2001. V. 25. P. 101-110.
24. ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М., 2005. 24 с.
25. Vivianite formation and distribution in Lake Baikal sediments / N. Fagel [et al.] // *Global and Planetary Change*. 2005. V. 46. P. 315-336.

REFERENCES

1. Miniuk P.S., Borkhodoev V.Ia., Goriachev N.A. [Geochemical characteristics of sediments from Lake El'gygytyn, Chukotka Peninsula, as indicators of climatic variations for the past 350 ka]. *Doklady Akademii nauk* [Doklady Earth Sciences], 2011, vol. 436, no. 2, pp. 239-242 (in Russian).
2. Minyuk P.S., Borkhodoev V.Y., Wennrich V. Inorganic geochemistry data from Lake El'gygytyn sediments: marine isotope stages 6-11. *Climate of the Past*, 2014, vol. 10, pp. 467-485. doi:10.5194/cp-10-467-2014.
3. Bezrukova E. V., Shchetnikov A. A., Kuz'min M. I., Sharova O. G., Kulagina N. V., Letunova P. P., Ivanov E. V., Krainov M. A., Kerber E. V., Filinov I. A., Levina O. V. [First data on the environment and climate change within the Zhom-Bolok volcanic field (Eastern Sayan Mountains) in the Middle-Late Holocene]. *Doklady Akademii nauk* [Doklady Earth Sciences], 2016, vol. 468, no. 3, pp. 323-327 (in Russian).
4. Bezrukova E.V., Tarasov P.E., Kulagina N.V., Abzaeva A.A., Letunova P.P., Kostrova S.S. [Palynological study of Lake Kotokel' bottom sediments (Lake Baikal region)]. *Geologiya i geofizika* [Russian Geology and Geophysics], 2011, vol. 52, no. 4, pp. 586-595 (in Russian).
5. Skliarov E.V., Solotchina E.P., Vologina E.G., Ignatova N.V., Izokh O.P., Kulagina N.V., Skliarova O.A., Solotchinn P.A., Stolpovskaia V.N., Ukhova N.N., Fedorovskii V.S., Khlystov O.M. [Detailed Holocene climate record from the carbonate section of saline Lake Tsagan-Tyrm (West Baikal area)]. *Geologiya i geofizika* [Russian Geology and Geophysics], 2010, vol. 51, no. 3, pp. 303-328 (in Russian).
6. Fedotov A.P., Trunova V.A., Zvereva V.V., Maksimovskaya V.V., Melgunov M.S. Reconstruction of glacier fluctuation (East Siberia, Russia) during the last 160 years based on high-resolution geochemical proxies from proglacial lake bottom sediments of the Baikalsky Ridge. *International Journal of Environmental Studies*, 2012, vol. 69, no. 5, pp. 806-815. doi: 10.1080/00207233.2012.712787.
7. Stepanova O.G., Trunova V.A., Sidorina A.V., Zvereva V.V., Melgunov M. S., Petrovskii S. K., Krapivina S. M., Fedotov A. P., Rakshun Ia. V. [Investigating bottom sediments from proglacial Lake Ehoy (Eastern Sayan Ridge) by means of SR-XRF]. *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya* [Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics], 2015, vol. 79, no. 1, pp. 132-136 (in Russian).
8. Phedorin M.A., Goldberg E.L. Prediction of absolute concentrations of elements from SR XRF scan measurements of natural wet sediments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 2005, vol. 543, pp. 274-279. doi: 10.1016/j.nima.2005.01.240.
9. Kalugin I., Daryin A., Smolyaninova L., Andreev A., Diekmann B., Khlystov O. 800-yr-long records of annual air temperature and precipitation over southern Siberia inferred from Teletskoye Lake sediments. *Quaternary Research*, 2007, vol. 67, pp. 400-410. doi: 10.1016/j.yqres.2007.01.007.
10. Wennrich V., Minyuk P.S., Borkhodoev V., Francke A., Ritter B., Nowaczyk N.R., Sauerbrey M. A., Brigham-Grette J., Melles M. Pliocene to Pleistocene climate and environmental history of Lake El'gygytyn, Far East Russian Arctic, based on high-resolution inorganic geochemistry data. *Climate of the Past*, 2014, vol. 10, pp. 1381-1399. doi:10.5194/cp-10-1381-2014, 2014.
11. Rydberg J. Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy as a fast, non-destructive and cost-effective analytical method for determining the geochemical composition of small loose-powder sediment samples. *Journal of Paleolimnology*, 2014, vol. 52, pp. 265-276. doi: 10.1007/s10933-014-9792-4.
12. Markova Iu.N., Kerber E.V., Anchutina E.A., Zarubina O.V., Maksimovskaia V.V., Zolotarev K.V. [The use of standard samples of bottom sediments to assess the quality of the results of XRF analysis techniques using synchrotron radiation]. *Standartnye obratzysy* [Certified Reference materials], 2012, no.2, pp. 52-58 (in Russian).
13. Pashkova G.V., Ivanov E.V., Aisueva T.S., Shchetnikov A.A., Markova Iu.N., Finkel'shtein A.L. [X-ray fluorescence determination of bromine in the bottom sediments of lakes for paleoclimatic studies]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and Control], 2015, vol. 19, no. 4, pp. 340-346. doi: 10.15826/analitika.2015.19.4.008 (in Russian).
14. Pashkova G.V., Aisueva T.S., Finkelshtein A.L., Ivanov E.V., Shchetnikov A.A. Analytical approaches for determination of bromine in sediment core samples by X-ray fluorescence spectrometry. *Talanta*, 2016, vol. 160, pp. 375-380. doi: 10.1016/j.talanta.2016.07.059.
15. Afonin V.P., Gunicheva T.N., Piskunova L.F. *Rentgeno-fluorescentnyi silikatnyi analiz* [X-ray fluorescence analysis of the silicate]. Novosibirsk: Nauka, 1984. 227 p (in Russian).
16. Simakov V.A., Vakhonin N.S., Isaev V.E. [Fusion of powder sample to obtain perfect radiators for XRF analysis]. *Zavodskaya laboratoria* [Industrial Laboratory], 1996, no. 8, pp. 19-21 (in Russian).
17. Borkhodoev V.Ia., Pen'evskii S.D., Sotskaia O.T. [VU-CLAN 4 fused lithium-borax glass beads in XRF of rocks]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and Control], 2013, vol. 17, no. 2, pp. 141-147. doi: 10.15826/analitika.2013.17.2.002 (in Russian).
18. Revenko A.G. [X-ray fluorescence analysis of rocks, soils and sediments]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and Control], 2002, vol. 6, no. 3, pp. 231-246 (in Russian).
19. Amosova A.A., Panteeva S.V., Tatarinov V.V., Chubarov V.M., Finkelshtein A.L. [X-ray fluorescence determination of major rock forming elements in small samples 50 and 110 mg]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and Control], 2015, vol. 19, no. 2, pp. 130-138. doi: 10.15826/analitika.2015.19.2.009 (in Russian).
20. Amosova A.A., Panteeva S.V., Chubarov V.M., Finkelshtein A.L. Determination of major elements by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry and trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry in igneous rocks from the same fused sample (110 mg). *Spectrochimica Acta. Part B*, 2016, vol. 122, pp. 62-68. doi: 10.1016/j.sab.2016.06.001.
21. Arnautov N.V. *Standartnye obratzysy khimicheskogo sostava prirodnikh mineral'nykh veshchestv* [Standard sam-

ples of the chemical composition of natural minerals]. Novosibirsk, Institut geologii i geofiziki SO AN SSSR, 1990. 220 p (in Russian).

22. Thompson M., Webb P.C., Potts P.J. The GeoPT proficiency-testing scheme for laboratories routinely analysing silicate rocks: A review of the operating protocol and proposals for its modification. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2015, vol. 39, pp. 433-442. doi: 10.1111/j.1751-908X.2014.00343.x.

23. Heiri O., Lotter A.F., Lemcke G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology*, 2001, vol. 25, pp. 101-110. doi: 10.1023/A:1008119611481.

24. OST 41-08-212-04. *Standart otrasli. Upravlenie kachestvom analiticheskikh rabot. Normy pogreshnosti pri opredelenii khimicheskogo sostava mineral'nogo syr'ia i klassifikatsiia metodik laboratornogo analiza po tochnosti rezul'tatov* [Industry standard 41-08-212-04. Quality Management analytical work. Norms of accuracy in determining the chemical composition of minerals and classification methods of laboratory analysis of the accuracy of the results]. M.: VIMS, 2005. 24 p. (in Russian).

25. Fagel N., Alleman L.Y., Granina L., Hatert F., Thamo-Bozso E., Cloots R., André L. Vivianite formation and distribution in Lake Baikal sediments. *Global and Planetary Change*, 2005, vol. 46, pp. 315-336. doi: 10.1016/j.gloplacha.2004.09.022.